

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年10月17日
Date of Application:

出願番号 特願2002-302597
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2002-302597]

出願人 株式会社デンソー
Applicant(s): トヨタ自動車株式会社
株式会社日本自動車部品総合研究所

2003年 9月26日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫

出証番号 出証特2003-3079471

【書類名】 特許願

【整理番号】 TIA1976

【提出日】 平成14年10月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 21/16

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内

【氏名】 須沢 匠

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 植野 秀章

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県豊田市トヨタ町 1 番地 トヨタ自動車株式会社内

【氏名】 鈴木 宏昌

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地 株式会社日本自動車部品総合研究所内

【氏名】 中西 友彦

【特許出願人】

【識別番号】 000004260

【氏名又は名称】 株式会社デンソー

【特許出願人】

【識別番号】 000003207

【氏名又は名称】 トヨタ自動車株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000004695

【氏名又は名称】 株式会社日本自動車部品総合研究所

**【代理人】****【識別番号】** 100067596**【弁理士】****【氏名又は名称】** 伊藤 求馬**【電話番号】** 052-683-6066**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 006334**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9105118**【包括委任状番号】** 9105130**【プルーフの要否】** 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 セラミック触媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能なセラミック担体に、主触媒成分および助触媒成分を担持してなるセラミック触媒体であって、上記助触媒成分として 2 種類以上の材料を使用し、これら材料を上記セラミック担体の表面に順に担持させて複数層からなる助触媒層を形成するとともに、上記助触媒層のうちの最外層が、最も耐熱性の高い材料からなることを特徴とするセラミック触媒体。

【請求項 2】 上記基材セラミックが多数の気孔を有する構造であり、上記助触媒層のうちの最内層が、これら気孔の内表面に形成されている請求項 1 記載のセラミック触媒体。

【請求項 3】 上記基材セラミックが多数の気孔を有する構造であり、上記助触媒層のうちの最内層が、これら気孔の内表面を含む上記セラミック担体表面に形成されている請求項 1 記載のセラミック触媒体。

【請求項 4】 上記助触媒成分が酸素吸蔵能成分を含む請求項 1 ないし 3 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 5】 上記酸素吸蔵能成分が、ランタノイド系元素および Y、Zr、Hf から選ばれる少なくとも 1 種類ないしそれ以上の元素を含有する酸化物または複合酸化物である請求項 4 記載のセラミック触媒体。

【請求項 6】 上記助触媒層のうちの最外層が、Zr リッチのセリア／ジルコニア固溶体からなる請求項 1 ないし 5 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 7】 上記助触媒層のうちの最内層が、セリアまたは Ce リッチのセリア／ジルコニア固溶体からなる請求項 1 ないし 6 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 8】 上記助触媒層が 3 層構造を有し、最内層がセリア、中間層が Ce リッチのセリア／ジルコニア固溶体、最外層が Zr リッチのセリア／ジルコニア固溶体からなる請求項 1 ないし 5 のいずれか記載からなる請求項 1 ないし 6 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 9】 上記セラミック担体は、上記基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素が構成元素以外の元素と置換されており、この置換元素に対して上記触媒成分を直接担持可能である請求項 1 ないし 8 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 10】 上記置換元素上に上記触媒成分が化学的結合により担持されている請求項 9 記載のセラミック触媒体。

【請求項 11】 上記置換元素はその電子軌道に d または f 軌道を有する少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素である請求項 9 または 10 記載のセラミック触媒体。

【請求項 12】 上記基材セラミックがコーディエライト、アルミナ、スピネル、ムライト、チタン酸アルミニウム、リン酸ジルコニウム、炭化珪素、ゼオライト、ペロブスカイト、シリカアルミナから選ばれるセラミック材料を主成分とする請求項 1 ないし 11 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 13】 上記セラミック担体は、上記基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有しており、この細孔に対して上記触媒成分を直接担持可能である請求項 1 ないし 8 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【請求項 14】 上記細孔が、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも 1 種類からなる請求項 13 記載のセラミック触媒体。

【請求項 15】 上記微細なクラックの幅が 100 nm 以下である請求項 14 記載のセラミック触媒体。

【請求項 16】 上記細孔が、担持する触媒イオンの直径の 1000 倍以下の直径あるいは幅を有し、この細孔の数が、 1×10^{11} 個/L 以上である請求項 13 記載のセラミック触媒体。

【請求項 17】 上記基材セラミックがコーディエライトを主成分とし、上記細孔が、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成される欠陥からなる請求項 14 記載のセラミック触媒体。

【請求項 18】 上記欠陥は酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも 1 種類からなり、コーディエライトの単位結晶格子に上記欠陥を 1 個以上有するコーディ

エライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上含有する請求項 17 記載のセラミック触媒体。

【請求項 19】 上記セラミック担体の担体形状が、ハニカム状、ペレット状、粉体、フォーム体、繊維状および中空繊維状から選ばれる少なくとも 1 種類である請求項 1 ないし 18 のいずれか記載のセラミック触媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、例えば、自動車エンジンの排ガス浄化用触媒として好適に適用されるセラミック触媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】

三元触媒等の排ガス浄化用触媒は、通常、高耐熱衝撃性のコーディエライトハニカム構造体等よりなるセラミック担体の表面に、 γ -アルミナ等のコート層を形成し、貴金属触媒を担持させた構成を有している。ところが、コート層の形成によって、圧損の増加や熱容量の増加といった不具合があることから、近年、コート層を形成せずに、触媒成分を担持させる方法が検討されている。例えば、コーディエライトを酸処理した後、熱処理することによりコーディエライト自体の比表面積を向上させて、触媒成分の担持を可能とする方法が知られている。

【0003】

また、基材セラミックの構成元素を価数の異なる元素と置換し、セラミックの結晶格子に格子欠陥等を形成させることで、触媒成分を直接担持可能としたセラミック担体が提案されている（例えば、特許文献 1）。このセラミック担体によれば、格子欠陥等よりなる細孔に触媒成分を担持させることで、コート層を形成する必要がなくなり、圧損や熱容量の低減効果がある。また、細孔の形成に伴う強度低下のおそれがなく、耐久性が必要な自動車用触媒への応用が期待できる。

【0004】

【特許文献 1】

特開 2001-310128 号公報

【0005】

一方、触媒性能を向上するために、貴金属触媒に加えて種々の助触媒成分が添加されている。例えば、三元触媒では、 CeO_2 等の酸素吸蔵能を有する助触媒成分が用いられ、理論空燃比近傍で酸素を吸収・放出する特性を利用して、高浄化性能が得られる範囲（ウインドウ）を広げることができる。そこで、上述した触媒成分を直接担持可能なセラミック担体を用いた構成において、貴金属触媒を担持させた後、その上に酸素吸蔵能を有する助触媒成分を担持して、浄化性能を向上させることが試みられている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、 CeO_2 は酸素吸蔵能に優れるが、耐熱性が低い。このため、所望の性能を確保するには、担持量を増加させる必要があって、熱容量や圧損の増加につながる。また、耐熱性の高い $\text{Ce}-\text{Zr}$ 複合酸化物を添加し、助触媒全体の担持量を減らすこともできるが、耐熱性は向上するものの、酸素吸蔵能が低下する問題があった。そこで、より少ない使用量で酸素吸蔵能と耐熱性の両方を確保することが要求されている。

【0007】

このように、複数の助触媒成分を使用し、排ガスにさらされる最外層を、最も耐熱性の高い材料とすることで、耐熱性を向上させることができる。これにより、内層に耐熱性は低いものの助触媒性能に優れる材料を使用することができるので、触媒担持量を増大させることなく触媒性能を発揮できる。よって、低圧損かつ低熱容量で、高性能なセラミック触媒体を得ることができる。

【0008】

請求項2の構成では、上記基材セラミックが多数の気孔を有する構造であり、上記助触媒層のうちの最内層を、これら気孔の内表面に形成する。気孔内に、助触媒成分を担持させることで、圧損の増加を抑えながら、触媒担持量を増加することができる。また、気孔内表面の主触媒成分と近接するため、触媒性能が向上する。

【0009】

請求項3の構成では、上記基材セラミックが多数の気孔を有する構造であり、

上記助触媒層のうちの最内層を、これら気孔の内表面を含む上記セラミック担体表面に形成する。この場合も、請求項 2 と同様、気孔内に助触媒成分を担持させることで、少ない担持量で効果的に、触媒性能が発揮できる。

【0 0 1 0】

請求項 4 の構成では、上記助触媒成分が酸素吸蔵能成分を含むものとする。酸素吸蔵能成分は、酸素濃度に応じて酸素を出し入れして、主触媒成分の作用を高めることができる。

【0 0 1 1】

請求項 5 の構成では、上記酸素吸蔵能成分を、ランタノイド系元素および Y、Zr、Hf から選ばれる少なくとも 1 種類ないしそれ以上の元素を含有する酸化物または複合酸化物とする。これら酸化物または複合酸化物から適宜選択することで、所望の良好な酸素吸蔵能が得られる。

【0 0 1 2】

請求項 6 の構成では、上記助触媒層のうちの最外層を、Zr リッチのセリア／ジルコニア固溶体で構成する。セリアにジルコニアを固溶させると、耐熱性が向上するので、最外層として用いられて好適である。

【0 0 1 3】

請求項 7 の構成では、上記助触媒層のうちの最内層を、セリアまたは Ce リッチのセリア／ジルコニア固溶体で構成する。セリアの配合割合が多いほど酸素吸蔵能が向上するので、最内層として用いられて好適である。

【0 0 1 4】

請求項 8 の構成では、上記助触媒層を 3 層構造とし、最内層をセリア、中間層を Ce リッチのセリア／ジルコニア固溶体、最外層が Zr リッチのセリア／ジルコニア固溶体とする。上記助触媒層を 3 層構造とする場合には、内層から外層へ耐熱性が高くなるように配置すると、効果的である。

【0 0 1 5】

請求項 9 の構成のように、上記セラミック担体には、上記基材セラミックを構成する元素のうち少なくとも 1 種類またはそれ以上の元素が構成元素以外の元素と置換されており、この置換元素に対して上記触媒成分を直接担持可能な担体が

用いられる。上記置換元素を適宜選択することで、上記触媒成分との結合強度を高め、劣化しにくい触媒体とすることができる。

【0016】

請求項10の構成構成では、上記置換元素上に上記触媒成分を化学的結合により担持させる。化学的に結合していることで保持力が増し、凝集しにくくなるので、上記触媒成分の劣化を抑制し、長期に渡り上記触媒成分が高表面積を維持できる。

【0017】

請求項11の構成では、上記置換元素を、その電子軌道にdまたはf軌道を有する少なくとも1種類またはそれ以上の元素とする。電子軌道にdまたはf軌道を有する元素は、触媒金属と結合しやすいため、結合力を向上できる。

【0018】

請求項12の構成のように、上記基材セラミックとして、コーディエライト、アルミナ、スピネル、ムライト、チタン酸アルミニウム、リン酸ジルコニウム、炭化珪素、ゼオライト、ペロブスカイト、シリカアルミナから選ばれるセラミック材料を主成分とするものが使用できる。

【0019】

請求項13の構成のように、上記セラミック担体として、基材セラミック表面に触媒を直接担持可能な多数の細孔を有し、この細孔に対して上記触媒成分を直接担持可能である担体を用いることもできる。

【0020】

請求項14の構成のように、上記細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなる。

【0021】

請求項15の構成のように、上記微細なクラックの幅が100nm以下であると、担体強度を確保する上で好ましい。

【0022】

請求項16の構成のように、触媒成分を担持可能とするには、上記細孔が、担

持する触媒イオンの直径の1000倍以下の直径あるいは幅を有するとよい。この時、上記細孔の数が、 1×10^{11} 個/L以上であると、従来と同等な量の触媒成分を担持可能となる。

【0023】

請求項17の構成では、上記基材セラミックに、コーディエライトを主成分とするセラミックを用い、上記細孔を、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる金属元素で置換することにより形成される欠陥とする。コーディエライトは、耐熱衝撃性に優れるため、自動車排ガス用の触媒体として好適である。

【0024】

この場合、請求項18の構成のように、上記欠陥は酸素欠陥および格子欠陥の少なくとも1種類からなり、コーディエライトの構成元素の一部を価数の異なる元素と置換することにより形成される。そして、コーディエライトの単位結晶格子に上記欠陥を1個以上有するコーディエライト結晶を $4 \times 10^{-6}\%$ 以上含有するようにすると、従来と同等な量の触媒金属を担持可能となる。

【0025】

請求項19の構成のように、上記セラミック担体の担体形状は、ハニカム状、ペレット状、粉体、フォーム体、繊維状および中空繊維状から選ばれる少なくとも1種類とし、用途に応じて最適な形状を選択することができる。

【0026】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。図1は、本発明のセラミック触媒体の表面部の構造を模式的に示すもので、例えば、自動車用排ガス浄化触媒として好適に用いられる。本発明のセラミック触媒体は、基材セラミック表面に触媒成分を直接担持可能なセラミック担体（以下、直接担持セラミック担体と称する）を用い、この直接担持セラミック担体に主触媒成分と助触媒成分を担持してなる。本発明では、複数の助触媒成分を使用し、これらを順に積層して助触媒層を形成している。

【0027】

直接担持セラミック担体の基材セラミックには、理論組成が $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}$

$2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーディエライトを主成分とするものが、高い耐熱性を要求される排ガス浄化用として好適に用いられる。また、コーディエライト以外にも、アルミナ、スピネル、ムライト、チタン酸アルミニウム、リン酸ジルコニウム、炭化珪素、ゼオライト、ペロブスカイト、シリカアルミナ等から選ばれるセラミック材料を用いてもよい。担体形状は、自動車用排ガス浄化触媒であれば、例えば、ハニカム形状に成形したものが好適に用いられるが、必ずしもハニカム形状に限らず、ペレット状、粉体、フォーム体、繊維状および中空繊維状等、他の形状とすることもできる。

【0028】

直接担持セラミック担体は、具体的には、基材セラミックの表面に触媒成分との結合力の大きい元素を多数有し、この元素に対して触媒成分を化学的に結合することにより、 γ -アルミナ等のコート層を形成することなしに、触媒成分を直接担持可能とする。触媒成分を直接担持可能な元素は、基材セラミックを構成する元素以外の元素で、触媒成分と化学的に結合することが可能な元素であり、基材セラミックを構成する元素の少なくとも1種類またはそれ以上の元素と置換されることにより導入される。例えば、コーディエライトの場合、酸素を除くセラミックの構成元素である Si、Al、Mg と置換される元素には、これら構成元素と異なる元素で、その電子軌道に d または f 軌道を有する元素が挙げられ、好ましくは d または f 軌道に空軌道を有するか、または酸化状態を2つ以上持つ元素が用いられる。d または f 軌道に空軌道を有する元素は、担持される触媒成分（特に触媒貴金属）とエネルギー準位が近く、電子の授与が行われやすいため、触媒成分と結合しやすい。また、酸化状態を2つ以上持つ元素も、電子の授与が行われやすく、同様の作用が期待できる。

【0029】

d または f 軌道に空軌道を有する元素の具体例には、W、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Zr、Mo、Ru、Rh、Ce、Ir、Pt 等が挙げられ、これら元素のうちの少なくとも1種類またはそれ以上を用いることができる。これら元素のうち、W、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Mo、Ru、Rh、Ce、Ir、Pt は、酸化状態を2つ以上持つ元素であり、特に、W、Co

を使用することが好ましい。酸化状態を2つ以上持つ元素の具体例としては、その他、Cu、Ga、Ge、Se、Pd、Ag、Au等が挙げられる。

【0030】

これら置換元素で、セラミックの構成元素を置換する場合には、セラミック原料を調製する際に、セラミック原料中に置換元素の原料を添加、混練する方法を採用することができる。この場合には、予め、置換される構成元素の原料の一部を置換量に応じて減らしておく。その後、混練した原料坏土を通常の方法で、成形、乾燥させた後、大気雰囲気中で脱脂、焼成する。あるいは、予め、置換される構成元素の原料の一部を置換量に応じて減らしたセラミック原料を、通常の方法で、混練、成形、乾燥させた後、置換元素を含む溶液に含浸させて置換元素を添加することもできる。置換元素を含浸させた成形体は、溶液から取り出して乾燥させた後、同様に大気雰囲気中で脱脂、焼成する。このように成形体に含浸させる方法を用いると、成形体表面に置換元素を多く存在させることができ、その結果、焼成時に表面で元素置換がおきて固溶体を生じやすくなるので、より効果的である。

【0031】

置換元素の量は、総置換量が、置換される構成元素の原子数の0.01%以上50%以下、好ましくは5～20%の範囲となるようにするのがよい。なお、置換元素が、基材セラミックの構成元素と価数の異なる元素である場合には、価数の差に応じて格子欠陥または酸素欠陥が同時に生じるが、置換元素を複数使用し、置換元素の酸化数の和と、置換される構成元素の酸化数の和とが等しくなるようにすれば、欠陥は生成しない。従って、欠陥等を生成させたくない場合には、このように、全体として価数の変化がないようにするとよい。

【0032】

直接担持セラミック担体として、基材セラミック表面に、触媒成分を直接担持可能な多数の細孔を有するセラミック担体を用いることもできる。触媒成分を直接担持可能な細孔は、具体的には、セラミック結晶格子中の欠陥（酸素欠陥または格子欠陥）、セラミック表面の微細なクラック、およびセラミックを構成する元素の欠損のうち、少なくとも1種類からなり、複数種類を組み合わせ形成す

することもできる。担持される触媒イオンの直径は、通常、 0.1 nm 程度であるので、コーディエライトの表面に形成される細孔は、直径あるいは幅が、 0.1 nm 以上であれば、触媒成分イオンを担持可能であり、セラミックの強度を確保するには、細孔の直径あるいは幅が触媒成分イオンの直径の 1000 倍（ 100 nm ）以下で、できるだけ小さい方が好ましい。好ましくは、 $1\sim1000$ 倍（ $0.1\sim100\text{ nm}$ ）とする。細孔の深さは、触媒成分イオンを保持するために、その直径の $1/2$ 倍（ 0.05 nm ）以上とすることが好ましい。この大ききで、従来と同等な量の触媒成分（ 1.5 g/L ）を担持可能とするには、細孔の数が、 1×10^{11} 個/L以上、好ましくは 1×10^{16} 個/L以上、より好ましくは 1×10^{17} 個/L以上であるとよい。

【0033】

セラミック表面に形成される細孔のうち、結晶格子の欠陥には、酸素欠陥と格子欠陥（金属空格子点と格子歪）がある。酸素欠陥は、セラミック結晶格子を構成するための酸素が不足することにより生ずる欠陥で、酸素が抜けたことにより形成される細孔に触媒成分を担持できる。格子欠陥は、セラミック結晶格子を構成するために必要な量以上の酸素を取り込むことにより生じる格子欠陥で、結晶格子の歪みや金属空格子点によって形成される細孔に触媒成分を担持することが可能となる。

【0034】

具体的には、コーディエライトハニカム構造体が、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類を単位結晶格子に1個以上有するコーディエライト結晶を $4\times10^{-6}\%$ 以上、好ましくは、 $4\times10^{-5}\%$ 以上含有する、あるいは、酸素欠陥あるいは格子欠陥の少なくとも1種類をコーディエライトの単位結晶格子当たり 4×10^{-8} 個以上、好ましくは、 4×10^{-7} 個以上含有すると、セラミック担体の細孔の数が上記所定数以上となる。

【0035】

このような細孔を形成する方法、例えば、結晶格子に酸素欠陥を形成するには、Si源、Al源、Mg源を含むコーディエライト化原料を成形、脱脂した後、焼成する工程において、①焼成雰囲気を減圧または還元雰囲気とする、②原料の

少なくとも一部に酸素を含まない化合物を用い、低酸素濃度雰囲気で焼成することにより、焼成雰囲気または出発原料中の酸素を不足させるか、③酸素以外のセラミックの構成元素の少なくとも1種類について、その一部を該元素より価数の小さな元素で置換する方法が採用できる。コーディエライトの場合、構成元素は、 $\text{Si} (4+)$ 、 $\text{Al} (3+)$ 、 $\text{Mg} (2+)$ と正の電荷を有するので、これらを価数の小さな元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が不足し、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有する $\text{O} (2-)$ を放出し、酸素欠陥が形成される。

【0036】

また、格子欠陥については、④酸素以外のセラミック構成元素の一部を該元素より価数の大きな元素で置換することにより形成できる。コーディエライトの構成元素である Si 、 Al 、 Mg の少なくとも一部を、その元素より価数の大きい元素で置換すると、置換した元素との価数の差と置換量に相当する正の電荷が過剰となり、結晶格子としての電気的中性を維持するため、負の電荷を有する $\text{O} (2-)$ を必要量取り込む。取り込まれた酸素が障害となって、コーディエライト結晶格子が整然と並ぶことができなくなり、格子歪が形成される。この場合の焼成雰囲気は、大気雰囲気として、酸素が十分に供給されるようにする。あるいは、電気的中性を維持するために、 Si 、 Al 、 Mg の一部を放出し、空孔が形成される。なお、これら欠陥の大きさは数オングストーム以下と考えられるため、窒素分子を用いたBET法のような通常の比表面積の測定方法では、比表面積として測定できない。

【0037】

酸素欠陥および格子欠陥の数は、コーディエライト中に含まれる酸素量と相関があり、上記した必要量の触媒成分の担持を可能とするには、酸素量が4.7重量%未満（酸素欠陥）または4.8重量%より多く（格子欠陥）なるようにするのがよい。酸素欠陥の形成により、酸素量が4.7重量%未満になると、コーディエライト単位結晶格子中に含まれる酸素数は17.2より少なくなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は16.99より小さくなる。また、格子欠陥の形成により、酸素量が4.8重量%より多くなると、コーディエライト単位結晶

格子中に含まれる酸素数は 17.6 より多くなり、コーディエライトの結晶軸の b_0 軸の格子定数は 16.99 より大きくまたは小さくなる。

【0038】

この直接担持セラミック担体の表面に、主触媒成分を担持し、さらに助触媒成分を担持させることで、本発明のセラミック触媒体を得られる。ここで、図1のように、直接担持セラミック担体は、通常、基材セラミック構造中に多数の気孔を有しており、本発明では、担体の外表面（ハニカム構造体であればセル壁表面）だけでなく、これら気孔の内表面にも、主触媒成分および助触媒成分を担持させるのがよい。図1中、直接担持セラミック担体は、例えば、基材セラミックとなるコーディエライトにW、Co等の置換元素を導入してなり、表面（セル壁表面と気孔内表面）に多数存在するこれら置換元素（図示せず）に、主触媒成分である触媒貴金属が化学的に結合し、その表面を覆うように複数の助触媒層が形成されている。

【0039】

主触媒成分としては、触媒貴金属、例えば、Pt、Rh、Pd等が好適に用いられ、その1種類以上を必要に応じて使用することができる。これら触媒貴金属が基材セラミック表面に化学的に結合していると、結合力が大きくなるために、熱劣化が抑制され、耐熱性が向上する。そのため、 γ -アルミナ等のコート層を有する従来構成に比べて、触媒成分の必要量が少なく済み、触媒性能を長期間維持できる。なお、ここでは、触媒貴金属と置換元素の化学的結合力を活かすために、主触媒成分を助触媒成分より先に担持しているが、初期特性を上げるために、助触媒成分の担持後に主触媒成分を担持させることも可能である。また、主触媒成分として、貴金属以外の金属元素等を用いることももちろんできる。

【0040】

助触媒成分には、目的に応じて種々の材料を用いることができる。例えば、自動車用三元触媒では、周囲の酸素濃度の変動に応じて酸素を出し入れする酸素吸蔵能を有する材料（OSC材）が用いられ、周囲の酸素濃度の変動に応じて酸素を出し入れする作用を有する。このようなOSC材としては、通常、ランタノイド系元素（La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、H

o、Er、Tm、Yb、Lu) および Y、Zr、Hf から選ばれる少なくとも 1 種類ないしそれ以上の元素を含有する酸化物または複合酸化物が挙げられ、好適には、Ce を含む酸化物または複合酸化物、例えば、セリア (CeO_2)、セリア/ジルコニア固溶体 ($\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$) 等を主成分とするものが用いられる。

【0041】

例えば CeO_2 は、雰囲気酸素濃度が高い場合には Ce の価数が 4+ であるが、酸素濃度が低下すると価数が 3+ となり、価数の変化により電気的中性が崩れるため、酸素を放出または吸収することにより電気的中性を維持する。すなわち、酸素を吸蔵または放出して触媒性能が最適となるように空燃比を調整する機能を有している。ここで、OSC 材の酸素吸蔵能および耐熱性は、Ce の配合割合の影響を受けやすく、例えば、セリア/ジルコニア固溶体において Ce の配合割合を大きくすると (Ce リッチ)、酸素吸蔵能は向上するが、耐熱性が低下する。逆に、Ce の配合割合を小さくすると (Zr リッチ)、耐熱性は向上するが、酸素吸蔵能が低下する傾向があった。

【0042】

そこで、本実施の形態では、2 種類の助触媒成分を積層した助触媒層を設け、主触媒成分に接する最内層を、耐熱性はやや低いが酸素吸蔵能に優れる Ce リッチ系の OSC 材で、その上層の最外層を耐熱性の高い Zr リッチ系の OSC 材で構成する。図 2 のように、助触媒成分が 1 種類の場合、Ce リッチ OSC 材を使うには、必要な酸素吸蔵能を保つために、担持量を増加させる必要があり、圧損や熱容量が増加する。これに対し、図 1 のように、助触媒層を複数層とすることで、助触媒成分の担持量を抑えながら、耐熱性と触媒性能の向上を両立させることができる。また、この時、基材セラミック表面に形成される気孔を利用し、最内層の Ce リッチ系の OSC 材を、基材セラミック表面に形成される気孔内に主に担持させ、担体の外表面 (セル壁表面) の担持量を少なくするとよい。このように、低耐熱の OSC 材を気孔内に担持させることで、セル壁表面の触媒層の厚さを薄くできるとともに剥離等を抑制し、また、気孔内表面の主触媒成分との距離を接近させて、酸素吸蔵能を効果的に発揮することができる。

【 0 0 4 3 】

基材セラミック構造中の多数の気孔は、焼成時にバインダ成分が燃焼したり原料に含まれる成分が溶けた後に形成されるもので、平均気孔径は、通常、 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 程度、気孔率は、通常、 35% 以上とする。気孔径が大きいと、触媒成分の担持量を増加させるには有利であるが、あまり大きいと担持層が剥がれやすくなる。また、粒径が小さい貴金属触媒は、容易に気孔内部に入り込むが、OSC材のように、通常、酸化物からなる助触媒成分を気孔内に担持させるには、粒径が気孔径より十分小さいことが必要である。従って、気孔内に十分な量の触媒成分が担持可能で、かつ剥離しないように、気孔径や触媒成分の粒径、気孔率等を適宜選択するのがよい。なお、気孔形状は、特に制限されないが、インクボトル型のように底部が広くなる形状は、排ガスが侵入しにくく、触媒効率が低下するので好ましくない。

【 0 0 4 4 】

担体の外表面（セル壁表面）上に形成される助触媒層の厚さは、通常、 $100 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは、 $50 \mu\text{m}$ 以下とするのがよい。助触媒層が薄いほど、低圧損化に有利である。助触媒成分の担持量は、通常、 $20 \sim 150 \text{ g/L}$ の範囲で適宜選択されるが、助触媒成分の種類や必要特性によって最適値は異なるので、必ずしもこの限りではない。最内層となる低耐熱のCeリッチ系OSC材と、最外層となる高耐熱のZrリッチ系OSC材の、それぞれの厚さや配合割合等も、必要特性に応じて任意に選択することができる。また、助触媒成分に基材セラミックとの結合力の大きい遷移金属元素を第2成分として添加したり、高耐熱OSC材に耐熱性向上効果のある元素を添加することもできる。

【 0 0 4 5 】

あるいは、図3に第2の実施の形態として示すように、助触媒層を3層構造とすることもできる。この実施の形態では、主触媒成分に接する最内層を、酸素吸蔵能に優れる CeO_2 とし、その上にCeリッチ系のOSC材からなる中間層を形成する。この構成においても、最外層を耐熱性の高いZrリッチ系のOSC材とすることで、助触媒成分の担持量を増加させることなく、耐熱性と酸素吸蔵能を確保することができる。

【0046】

触媒成分の担持は、触媒成分のイオンを含む水またはアルコール溶液を調製して、直接担持セラミック担体に含浸させた後、乾燥、焼き付けする通常の方法によって行うことができる。焼き付けは、溶媒が蒸発する温度以上、1000℃未満の温度で行い、1000℃以上では劣化のおそれがあるので好ましくない。助触媒成分の場合は、OSC材の酸化物粒子を分散させたスラリーを用いることもできるが、その前駆体を含む溶液を用いると、粒径をより小さくすることができる。これにより、 γ -アルミナ等のコート層なしで、所定量の触媒成分を担持することができる。触媒成分の担持量は、溶液中の触媒成分濃度によって調整することができ、触媒成分の担持量を増加させたい場合には、溶液の含浸、焼き付け工程を繰り返し行うこともできる。

【0047】

なお、助触媒成分を担持する場合、圧損や熱容量の低減には、OSC材のみを担体表面に直接担持することが望ましいが、耐熱性をより重視する場合には、OSC材を少量の中間基材とともに担持することもできる。例えば、基材セラミックよりも比表面積が大きいアルミナ、シリカ、シリカーアルミナ等のセラミックを中間基材として介在させることで、OSC材の保持性を高め、圧損や熱容量の増加を最小限に抑制しつつ、耐熱性をより高めることができる。

【0048】

【実施例】

(実施例1)

本発明の効果を確認するために、以下の方法で図1に示す構造のセラミック触媒体を製造した。まず、コーディエライト化原料として、タルク、カオリン、アルミナおよび水酸化アルミニウムを使用し、Al源の10%をAlと価数が異なる酸化タングステンとして、コーディエライトの理論組成点付近となるように調合した。この調合原料に、バインダ、潤滑剤および保湿剤、水分を適量添加し、混練して粘土状としたものを、セル壁厚100 μ m、セル密度400 c p s i (1平方インチ当たりのセル個数)、直径50mmのハニカム形状に成形した。得られたハニカム成形体を、大気雰囲気中で1250～1390℃で焼成して、コー

ディエライトハニカム構造体よりなる直接担持セラミック担体を得た。

【0049】

上記のようにして得られた直接担持セラミック担体に、主触媒成分である触媒貴金属を担持するため、テトラアンミン白金硝酸塩 (0.05 mol/L)、酢酸ロジウム (0.025 mol/L) を溶解させた水溶液に浸漬し、余分な溶液を取り除いた後、乾燥させ、大気雰囲気中で 600°C で焼き付けて金属化させた。触媒担持量は、 $\text{Pt/Rh} = 1.0/0.2 \text{ (g/L)}$ であった。

【0050】

次に、助触媒成分として、Ceリッチのセリア・ジルコニア固溶体粒子 ($\text{CeO}_2 : 75\%$ 、 $\text{ZrO}_2 : 25\%$) を分散させたスラリー中に、触媒貴金属を担持させた直接担持セラミック担体を浸漬し、担体を引き上げ、乾燥させた後、大気雰囲気中で 600°C で焼き付けた。さらに、Zrリッチのセリア・ジルコニア固溶体粒子 ($\text{ZrO}_2 : 72\%$ 、 $\text{CeO}_2 : 21\%$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 : 1.5\%$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3 : 5.5\%$) を分散させたスラリー中に、直接担持セラミック担体を浸漬し、同様にして担体を引き上げた後、乾燥させ、大気雰囲気中で 600°C で焼き付けて、CeリッチのOSC材とZrリッチのOSC材を積層した2層構造の助触媒層を形成した。なお、ZrリッチOSC材に含まれるLa、Ndは耐熱性を向上させるために添加される元素である。このような元素としては、他にY、Pr、Ba、Al等が挙げられる。

【0051】

(比較例1、2)

比較のため、助触媒層をCeリッチのOSC材 ($\text{CeO}_2 : 75\%$ 、 $\text{ZrO}_2 : 25\%$) で構成した以外は、実施例1と同様の方法でセラミック触媒体を作製した(比較例1)。また、助触媒層をZrリッチのOSC材 ($\text{ZrO}_2 : 72\%$ 、 $\text{CeO}_2 : 21\%$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3 : 1.5\%$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3 : 5.5\%$) で構成した以外は、実施例1と同様の方法でセラミック触媒体を作製した(比較例2)。なお、比較例1、2における助触媒成分の担持量は、実施例1における助触媒成分の合計の担持量と同量となるようにした。

【0052】

実施例 1 のセラミック触媒体と、比較例 1、2 のセラミック触媒体の酸素吸蔵能および耐熱性を評価するため、初期の酸素吸蔵量と、大気雰囲気で 1000℃、5 時間のエージングを施した後の酸素吸蔵量をそれぞれ測定し、結果を図 4 に示した。図に明らかなように、Ce リッチの OSC 材を用いた比較例 1 は、初期の酸素吸蔵量は 200 (micro mol/g) と大きいですが、エージング後は酸素吸蔵量が急減し、また、Zr リッチの OSC 材を用いた比較例 2 は、エージングによる劣化は小さいが初期の酸素吸蔵量が 150 (micro mol/g) に満たない。これに対し、実施例 1 のセラミック触媒体は、初期の酸素吸蔵量が十分大きく、エージング後も酸素吸蔵量の減少が少なくなっており、2 層構造とすることで劣化が抑制されていることが分かる。

【0053】

以上のように、本発明では、セラミック触媒体に複数の助触媒成分を積層した助触媒層を設け、その最外層を高耐熱性の材料で構成したので、耐熱性が大きく向上する。よって、主触媒成分に接する最内層を助触媒性能がより高い材料で構成することができるので、少ない触媒担持量で耐熱性と触媒性能を両立させることができる。

【0054】

なお、上記実施の形態では、助触媒成分として酸素吸蔵能成分を用いたセラミック触媒体を例示したが、セラミック触媒体の用途に応じて、酸素吸蔵能成分以外の種々の助触媒成分を用いることができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施の形態のセラミック触媒体の表面部構造を示す模式的な図である。

【図 2】

従来のセラミック触媒体の表面部構造を示す模式的な図である。

【図 3】

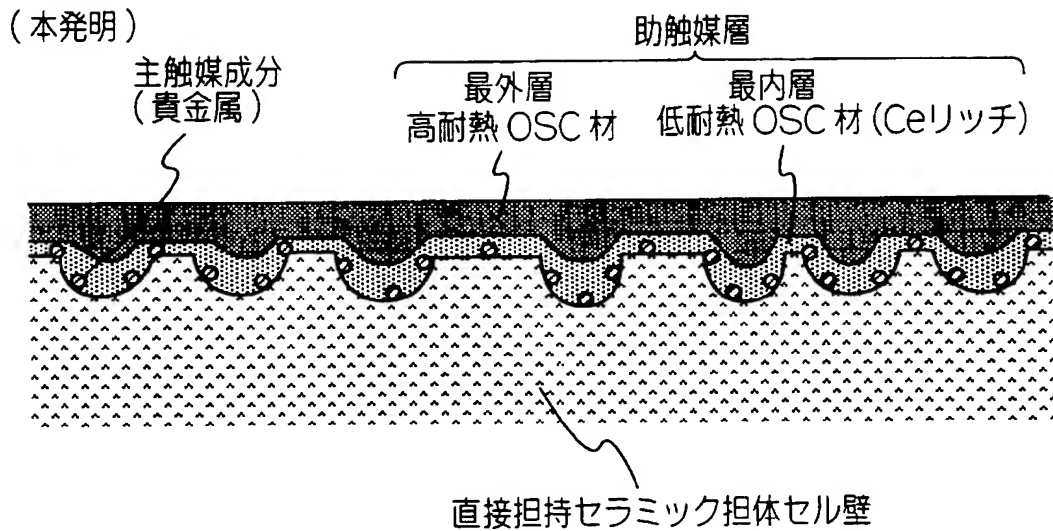
本発明の第 2 の実施の形態のセラミック触媒体の表面部構造を示す模式的な図である。

【図 4】

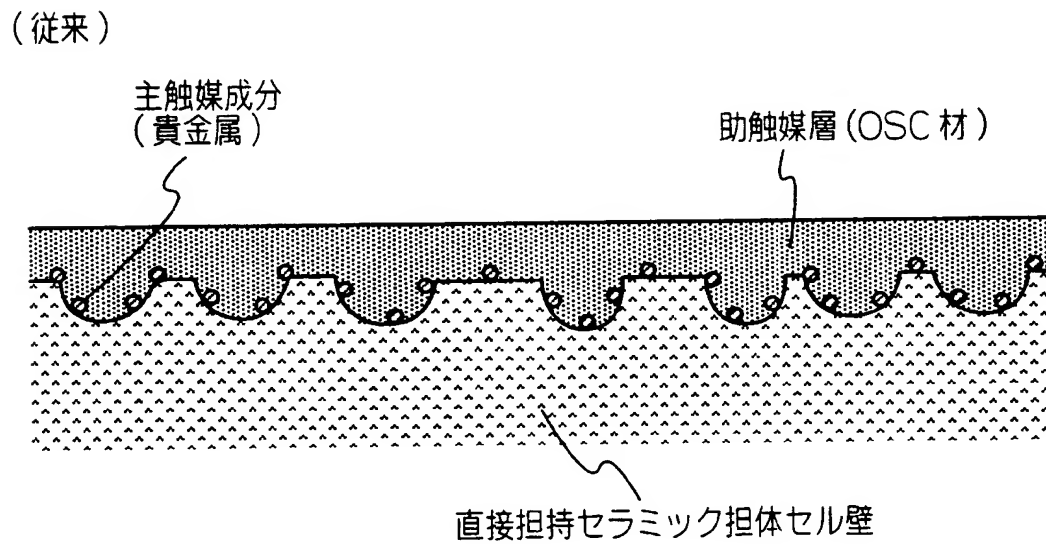
本発明の効果を示す図で、助触媒層を 2 層とした実施例 1 と、助触媒層が 1 層の比較例 1、2 の酸素吸蔵量（初期およびエージング後）を比較して示す図である。

【書類名】 図面

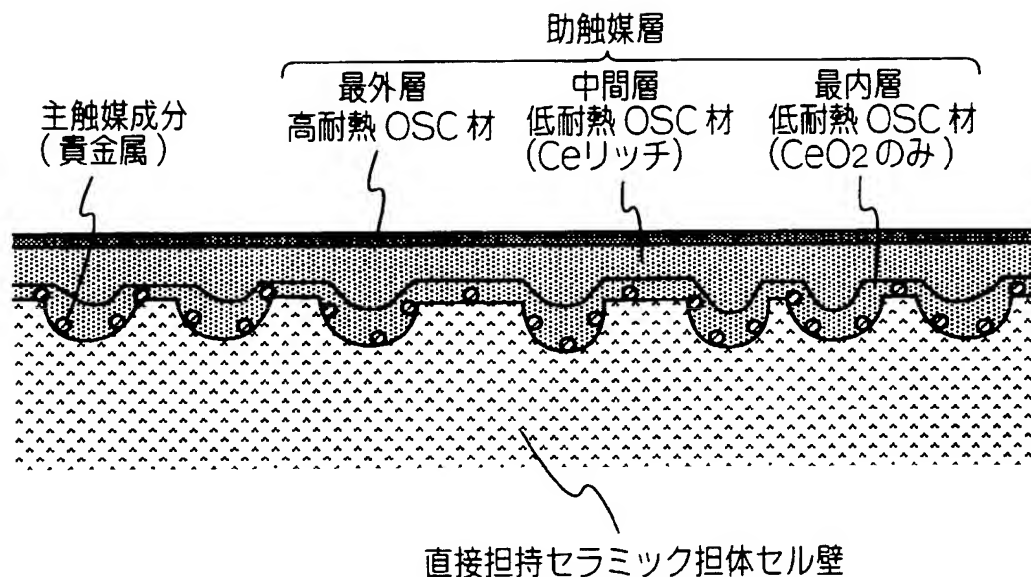
【図 1】



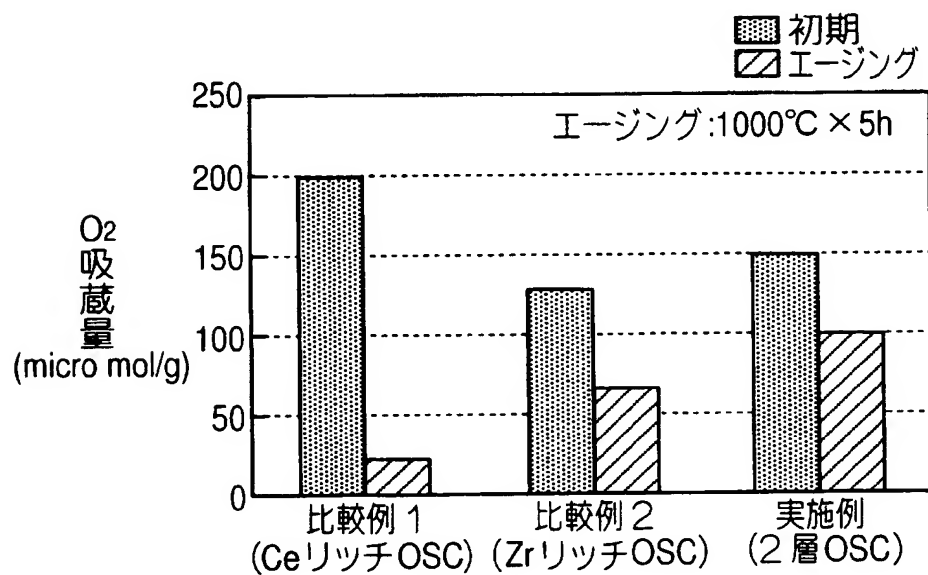
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少ない使用量で助触媒能と耐熱性を両立させることができ、低圧損かつ低熱容量なセラミック触媒体を得る。

【解決手段】 コーディエライト等の基材セラミックの構成元素の一部を置換することにより触媒成分を直接担持可能としたセラミック担体に、主触媒成分である貴金属と、複数の酸素吸蔵能を有する助触媒成分を担持する。助触媒層は、最外層を最も耐熱性の高い材料とし、最内層を酸素吸蔵能の高い材料で構成して、担持量を増大させずに、耐熱性を向上させる。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 3 0 2 5 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 2 6 0]

1 . 変更年月日

1 9 9 6 年 1 0 月 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地

氏 名

株式会社デンソー

特願 2 0 0 2 - 3 0 2 5 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 0 7]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県豊田市トヨタ町 1 番地

氏 名

トヨタ自動車株式会社

特願 2 0 0 2 - 3 0 2 5 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 6 9 5]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

愛知県西尾市下羽角町岩谷 1 4 番地

氏 名

株式会社日本自動車部品総合研究所